

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002378

International filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-306228
Filing date: 20 October 2004 (20.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

09. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 0 月 2 0 日
Date of Application:

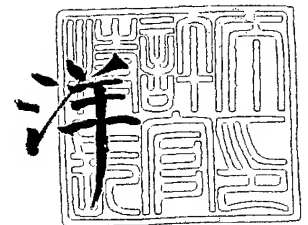
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 3 0 6 2 2 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 3 0 6 2 2 8]

出 願 人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 4 3 4 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 16P394
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 21/00
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内
 【氏名】 宮田 正靖
【特許出願人】
 【識別番号】 000002369
 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100091292
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 増田 達哉
 【電話番号】 3595-3251
 【連絡先】 担当
【選任した代理人】
 【識別番号】 100091627
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 朝比 一夫
 【電話番号】 3595-3251
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 33960
 【出願日】 平成16年 2月10日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 007593
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0015134

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

主として半導体材料で構成された基材に接触して設けられ、シリコン、酸素原子、および、これらの原子以外の少なくとも 1 種の原子 X を含有する絶縁性無機材料を主材料として構成され、水素原子を含む絶縁膜であって、

その厚さ方向の少なくとも一部において、前記原子 X の総濃度を A とし、前記水素原子の濃度を B としたとき、 B/A が 10 以下なる関係を満足する領域を有することを特徴とする絶縁膜。

【請求項 2】

前記領域は、前記基材との界面付近に偏在する請求項 1 に記載の絶縁膜。

【請求項 3】

前記領域は、絶縁膜の平均厚さを Y としたとき、前記基材との界面から $Y/3$ 以内の厚さに存在する請求項 2 に記載の絶縁膜。

【請求項 4】

前記原子 X は、窒素原子、炭素原子、アルミニウム、ハフニウム、ジルコニウムおよびゲルマニウムのうちの少なくとも 1 種である請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 5】

前記水素原子の濃度および前記原子 X の濃度は、それぞれ、二次イオン質量分析法により測定される請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 6】

前記水素原子の少なくとも一部が重水素原子により置換されている請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 7】

平均厚さが 10 nm 以下である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 8】

10 MV/cm 以下の電界強度で使用される請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 9】

3 MV/cm 以下の電界強度で測定されるリーク電流値の最大値が、 2×10^{-8} A/cm² 以下である請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 10】

ソフトブレイクダウンが生じるまでに流れる総電荷量が、40 C/cm² 以上である請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 11】

ハードブレイクダウンが生じるまでに流れる総電荷量が、100 C/cm² 以上である請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項 12】

請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載の絶縁膜を備えることを特徴とする半導体素子。

【請求項 13】

前記絶縁膜は、ゲート絶縁膜である請求項 12 に記載の半導体素子。

【請求項 14】

請求項 12 または 13 に記載の半導体素子を備えることを特徴とする電子デバイス。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の電子デバイスを備えることを特徴とする電子機器。

【書類名】明細書

【発明の名称】絶縁膜、半導体素子、電子デバイスおよび電子機器

【技術分野】

【0001】

本発明は、絶縁膜、半導体素子、電子デバイスおよび電子機器に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体集積回路装置においては、高集積化を図るために、素子のサイズは益々微細化する方向にある。

例えばMOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) では、ゲート絶縁膜の厚さがさらに薄くなる傾向を示し、これにともなって絶縁膜の絶縁破壊耐性を確保するのが難しくなっている。

絶縁膜の絶縁破壊としては、タイムゼロ絶縁破壊 (TZDB) と経時絶縁破壊 (TDDB) とがある。

【0003】

TZDBは初期不良であり、電圧ストレスや電流ストレスといった電氣的ストレスを印加した瞬間に多量のリーク電流が生じる絶縁破壊である。

一方、TDDBは電氣的ストレスを印加した時点ではなく、ストレス印加後あるいは時間経過してから絶縁膜に絶縁破壊が生じる現象である。

また、TDDBは、ハードブレイクダウン (HBD) とソフトブレイクダウン (SBD) とに分けられる。

【0004】

HBDは、従来の絶縁破壊であり、破壊後には多量のリーク電流が流れる。

一方、SBDは、初期の絶縁状態よりは、多くリーク電流が流れるが、HBD後よりは、流れない中途半端な状態のことである。

HBDは、比較的高い電氣的ストレスで発生する絶縁破壊であり、一旦リーク電流が発生すると、その後、電圧ストレスを与えずに放置しても、絶縁特性が回復したりしない。これに対し、SBDは、低い電氣的ストレスで頻発する絶縁破壊であり、リーク電流発生後、電氣的ストレスを与えずに放置すると、絶縁特性が回復することがある。

【0005】

したがって、SBDが生じたMOSFETは、特性は不安定になるが半導体素子として機能し得る場合もある。また、SBDは、時間の経過によってHBDに移行する（移行しないこともある。）。

この他、電圧印加後に生じる劣化として、ストレス誘起リーク電流 (SILC) と称される低電界リーク電流がある。

【0006】

SILCは、リーク電流を増加させるという影響以外に、TDDBのプリカーサとしても注目されている。

なお、SILCやSBDについては、さまざまな研究がなされているにもかかわらず、いまだに不明な点が多く、SBDは、B-mode SILCとも呼ばれ、両者の区別は、明確ではない。

【0007】

これらの絶縁膜劣化モードのうち、ゲート絶縁膜の薄膜化を図る上で、特に問題となるのはSBDやSILCである。これらの欠陥は、ゲート酸化膜の厚さを10nm以下とした場合に、10MV/cm以下の低電界強度領域において頻発し、ゲート絶縁膜の薄膜化を阻む大きな要因となっている。

例えば、特許文献1には、SILCの発生を防止すべく、水素原子の濃度を所定の値以下に低減させた絶縁膜が開示されている。この特許文献1では、SILCの発生を防止することに主眼が置かれており、その帰結としてのSBDの発生については検討がなされていない。

なお、絶縁膜中において水素原子は、水素分子の状態や、絶縁膜の構成元素と結合した状態で存在するが、特許文献1では、これらの水素原子の総量を規定しているだけであり、本発明者の検討によれば、単に、絶縁膜中における水素原子の総量を減少させるだけでは、SBDの発生を防止することが困難であることが判っている。

【0008】

【特許文献1】特開2002-299612号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

本発明の目的は、薄膜化した場合でもSBDやSILCが生じ難く、高い絶縁破壊耐性（SILC、TZDB、TDDBの改善）が得られる絶縁膜、それを用いた半導体素子、信頼性の高い電子デバイスおよび電子機器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0010】**

このような目的は、下記の本発明により達成される。

本発明の絶縁膜は、主として半導体材料で構成された基材に接触して設けられ、シリコン、酸素原子、および、これらの原子以外の少なくとも1種の原子Xを含有する絶縁性無機材料を主材料として構成され、水素原子を含む絶縁膜であって、

その厚さ方向の少なくとも一部において、前記原子Xの総濃度をAとし、前記水素原子の濃度をBとしたとき、 B/A が10以下なる関係を満足する領域を有することを特徴とする。

これにより、薄膜化した場合でもSBDやSILCが生じ難く、高い絶縁破壊耐性（SILC、TZDB、TDDBの改善）を得ることができる。

【0011】

本発明の絶縁膜では、前記領域は、前記基材との界面付近に偏在することが好ましい。

これにより、原子Xを含有することによる絶縁膜の特性変化を防止しつつ、絶縁破壊耐性を向上させることができる。

本発明の絶縁膜では、前記領域は、絶縁膜の平均厚さをYとしたとき、前記基材との界面から $Y/3$ 以内の厚さに存在することが好ましい。

これにより、原子Xを含有することによる絶縁膜の特性変化を防止しつつ、絶縁破壊耐性をより向上させることができる。

【0012】

本発明の絶縁膜では、前記原子Xは、窒素原子、炭素原子、アルミニウム、ハフニウム、ジルコニウムおよびゲルマニウムのうちの少なくとも1種であることが好ましい。

これにより、絶縁膜の特性変化を防止しつつ、この絶縁膜中において $Si-OH$ 構造をより確実に減少させ、かつ、外部電場による $Si-OH$ 構造の増加をより好適に抑制することができる。その結果、絶縁膜の絶縁破壊（SBD、SILC）をより確実に防止することができる。

【0013】

本発明の絶縁膜では、前記水素原子の濃度および前記原子Xの濃度は、それぞれ、二次イオン質量分析法により測定されることが好ましい。

二次イオン質量分析法によれば、高い精度で、任意の厚さにおける原子Xの濃度および水素原子の濃度を測定することができる。

本発明の絶縁膜では、前記水素原子の少なくとも一部が重水素原子により置換されていることが好ましい。

これにより、絶縁膜の絶縁破壊耐性をより向上させることができる。

【0014】

本発明の絶縁膜では、平均厚さが10nm以下であることが好ましい。

本発明によれば、このような範囲の膜厚の絶縁膜において、絶縁破壊耐性が顕著に改善される。

本発明の絶縁膜では、 10 MV/cm 以下の電界強度で使用されることが好ましい。
本発明によれば、このような電界強度で使用される絶縁膜において、絶縁破壊耐性が顕著に改善される。

【0015】

本発明の絶縁膜では、 3 MV/cm 以下の電界強度で測定されるリーク電流値の最大値が、 $2 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ 以下であることが好ましい。

かかる絶縁膜を、半導体素子のゲート絶縁膜に適用することにより、半導体素子の使用時におけるゲート絶縁膜の絶縁破壊がより生じ難くなる。

本発明の絶縁膜では、ソフトブレイクダウン (SBD) が生じるまでに流れる総電荷量が、 40 C/cm^2 以上であることが好ましい。

かかる絶縁膜を、半導体素子の絶縁膜に適用することにより、半導体素子の使用時における絶縁膜の絶縁破壊がより生じ難くなる。

【0016】

本発明の絶縁膜では、ハードブレイクダウン (HBD) が生じるまでに流れる総電荷量が、 100 C/cm^2 以上であることが好ましい。

かかる絶縁膜を、半導体素子の絶縁膜に適用することにより、半導体素子の使用時における絶縁膜の絶縁破壊がより生じ難くなる。

本発明の半導体素子は、本発明の絶縁膜を備えることを特徴とする。

これにより、特性に優れる半導体素子が得られる。

【0017】

本発明の半導体素子では、前記絶縁膜は、ゲート絶縁膜であることが好ましい。

これにより、ゲート絶縁膜の絶縁破壊が防止され、半導体素子の特性がより向上する。

本発明の電子デバイスは、本発明の半導体素子を備えることを特徴とする。

これにより、信頼性の高い電子デバイスが得られる。

本発明の電子機器は、本発明の電子デバイスを備えることを特徴とする。

これにより、信頼性の高い電子機器が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0018】**

以下、本発明の絶縁膜、半導体素子、電子デバイスおよび電子機器の好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

なお、以下では、本発明の絶縁膜を半導体素子のゲート絶縁膜として適用した場合を一例として説明する。

<半導体素子>

まず、本発明の絶縁膜を適用した半導体素子の構成について説明する。

図1は、本発明の絶縁膜を適用した半導体素子の実施形態を示す縦断面図、図2は、 SiO_2 で構成される絶縁膜の分子構造を示す模式図、図3は、本発明の絶縁膜の分子構造を示す模式図である。なお、以下では、説明の都合上、図1中の上側を「上」、下側を「下」として説明する。

【0019】

図1に示す半導体素子1は、素子分離構造24と、チャネル領域21とソース領域22とドレイン領域23とを備える半導体基板2と、半導体基板(基材)2に接触して設けられたゲート絶縁膜(本発明の絶縁膜)3、層間絶縁膜4と、ゲート絶縁膜3を介してチャネル領域21と対向するように設けられたゲート電極5と、ゲート電極5上方の層間絶縁膜4上に設けられた導電部61と、ソース領域22上方の層間絶縁膜4上に設けられ、ソース電極として機能する導電部62と、ドレイン領域23上方の層間絶縁膜4上に設けられ、ドレイン電極として機能する導電部63と、ゲート電極5と導電部61とを電気的に接続するコンタクトプラグ71と、ソース領域22と導電部62とを電気的に接続するコンタクトプラグ72と、ドレイン領域23と導電部63とを電気的に接続するコンタクトプラグ73とを有している。

【0020】

半導体基板 2 は、例えば、多結晶シリコン、アモルファスシリコン等のシリコン、ゲルマニウム、ヒ素化ガリウム等の半導体材料を主材料として構成される。

前述したように、この半導体基板 2 は、素子分離構造 24 を有し、この素子分離構造 24 によって区画形成された領域に、チャネル領域 21 とソース領域 22 とドレイン領域 23 とを有している。

そして、チャネル領域 21 の一方の側部にソース領域 22 が形成され、チャネル領域 21 の他方の側部にドレイン領域 23 が形成された構成となっている。

【0021】

素子分離構造 24 は、トレンチ内に SiO_2 等の絶縁材料が埋め込まれて構成されている。これにより、隣接する素子同士が電氣的に分離され、素子間での干渉が防止される。

チャネル領域 21 は、例えば真正半導体材料で構成されている。

ソース領域 22 およびドレイン領域 23 は、例えば、 P^+ 等の n 型不純物が導入（ドーピング）された半導体材料で構成されている。

【0022】

なお、チャネル領域 21、ソース領域 22 およびドレイン領域 23 は、それぞれ、このような構成のものに限定されない。

例えば、ソース領域 22 およびドレイン領域 23 は、それぞれ、p 型不純物が導入された半導体材料で構成されてもよい。また、チャネル領域 21 は、例えば p 型または n 型不純物が導入された半導体材料で構成されてもよい。

このような半導体基板 2 は、絶縁膜（ゲート絶縁膜 3、層間絶縁膜 4）で覆われている。このような絶縁膜のうち、チャネル領域 21 とゲート電極 5 との間に介在している部分は、チャネル領域 21 とゲート電極 5 との間に生じる電界の経路として機能する。

【0023】

本実施形態の半導体素子 1 では、このゲート絶縁膜 3 の構成に特徴を有している。この点（特徴）については後に詳述する。

層間絶縁膜 4 の構成材料としては、特に限定されないが、例えば SiO_2 、TEOS（ケイ酸エチル）、ポリシラザン等のシリコン系化合物を用いることができる。なお、層間絶縁膜 4 は、その他、例えば樹脂材料、セラミックス材料等で構成することもできる。

【0024】

層間絶縁膜 4 上には、導電部 61、導電部 62 および導電部 63 が設けられている。

前述したように、導電部 61 は、チャネル領域 21 の上方に形成され、導電部 62、63 は、それぞれソース領域 22、ドレイン領域 23 の上方に形成されている。

また、ゲート絶縁膜 3 および層間絶縁膜 4 において、チャネル領域 21、ソース領域 22 およびドレイン領域 23 が形成された領域内には、それぞれ、ゲート電極 5 に連通する孔部（コンタクトホール）、ソース領域 21 に連通する孔部、ドレイン領域 23 に連通する孔部が形成されており、これらの孔部内に、それぞれコンタクトプラグ 71、72、73 が設けられている。

【0025】

導電部 61 は、コンタクトプラグ 71 を介してゲート電極 5 に接続され、導電部 62 は、コンタクトプラグ 72 を介してソース領域 22 に接続され、導電部 63 は、コンタクトプラグ 73 を介してドレイン領域 23 に接続されている。

次に、ゲート絶縁膜 3 の構成について説明する。

本発明において、ゲート絶縁膜 3 は、シリコン、酸素原子、および、これらの原子以外の少なくとも 1 種の原子 X を含有する絶縁性無機材料を主材料として構成される。

【0026】

ここで、仮に、シリコン酸化物（ SiO_Z 、 $0 < Z \leq 2$ ）を主材料とする絶縁膜、すなわち、前記原子 X を含まない SiO_2 膜では、図 2 に示すように、シリコンに酸素原子が 4 配位、酸素原子にシリコンが 2 配位することにより形成された $\text{Si}-\text{O}$ 結合のほぼ完全な三次元ネットワークで構成され、結合の方向性が無秩序な非晶質状態となっている。

ところが、この SiO_2 膜の内部には、この SiO_2 膜を、後述するような熱酸化法や

CVD法（化学的気相成長法）等により形成（成膜）する際に、その雰囲気中に存在する水素分子や、水素原子を含むガス等に由来して不可避免的に水素原子が混入する。

そして、この水素原子は、 SiO_2 膜の内部では、 H_2 として存在するとともに、所々で $\text{Si}-\text{O}$ 結合と反応し、 SiO_2 膜の内部に入り込んで、ゲート絶縁膜3の電子構造に影響を与えている。

【0027】

本発明者は、さらに検討を重ね、第一原理電子構造シミュレーションにより、 SiO_2 膜の内部に、図3に示すようなOが3配位する $\text{Si}-\text{OH}$ 構造31が安定に存在することを見出し、余った電子が電流に寄与することを見出した。

すなわち、単に、 SiO_2 膜中の水素原子の総量を規定するだけでは、リーク電流が流れるのを抑制できず、この $\text{Si}-\text{OH}$ 構造31の総量が少ないもの程、リーク電流が流れにくい（TZDBの発生が抑制される）ことを見出した。

【0028】

さらに、Oが3配位する $\text{Si}-\text{OH}$ 構造31は、外部電場の影響を受けやすく、外部電場によって、 SiO_2 膜の内部に存在する水素原子を取り込んで安定化して増加する。その結果、電氣的ストレスによるリーク電流（すなわちSILC）が増加すること等からSBDの発生機構を説明できることを見出した。

そして、これらの結果として、HBDが生じやすくなることも判った（TDDDBを起こしやすい）。

【0029】

そして、本発明者は、更に検討を重ね、絶縁性無機材料にシリコンおよび酸素原子の他に少なくとも1種の原子Xを含有させることにより、膜中に存在する $\text{Si}-\text{OH}$ 構造31の絶対量を減少し得るとともに、外部電場による $\text{Si}-\text{OH}$ 構造31の増加を抑制または防止し得るであろうと考えた。

すなわち、ゲート絶縁膜3を、シリコンおよび酸素原子の他に少なくとも1種の原子Xを含有する絶縁性無機材料で構成することにより、このゲート絶縁膜3中では、水素原子が原子Xとの結合を形成するために消費される。

【0030】

例えば、この原子Xが窒素原子である場合には、図3に示すように、窒素原子が $\text{Si}-\text{O}$ 結合と反応し、 SiO_2 膜の内部に入り込んだ状態で、水素原子と結合して、 $\text{N}-\text{H}$ 構造32を形成する。また、窒素原子以外の原子Xである場合には、例えば、 SiO_2 膜の内部において、 XH 分子33を形成する。

その結果、ゲート絶縁膜3中に存在する $\text{Si}-\text{OH}$ 構造31が相対的に減少し、さらに、外部電場による $\text{Si}-\text{OH}$ 構造31の増加が抑制または防止される。これにより、ゲート絶縁膜3の絶縁破壊耐性を向上できると考えた。

【0031】

そして、かかる考えに基づいて、鋭意検討を重ねた結果、ゲート絶縁膜3中において、原子Xの総濃度をAとし、水素原子の濃度をBとしたとき、 B/A が10以下となるようにすることで、ゲート絶縁膜3の絶縁破壊特性を向上できることを見出した。

さらに、本発明者の検討の過程において、SILCおよびSBDは、ゲート絶縁膜3の中でも、特に、半導体基板（基材）2との界面付近から生じ、ゲート絶縁膜3の全体に進行することも分かってきた。

【0032】

したがって、原子Xと水素元素との前述した関係は、半導体基板2との界面付近において満足（偏在）するような構成とするのが好ましい。これにより、SILCおよびSBDの発生を確実に防止できる。

なお、原子Xと水素元素との前述した関係は、ゲート絶縁膜3の全体で満足するような構成としてもよいが、半導体基板2との界面付近において偏在するような構成とすることにより、ゲート絶縁膜3中における原子Xの絶対量を少なくできる。これにより、ゲート絶縁膜3の原子Xの含有量の変化に伴う、絶縁膜特性の変化を好適に抑えることができる。

【0033】

このようなことから、ゲート絶縁膜3の半導体基板2との界面付近において、原子Xと水素元素との関係、すなわち、 B/A が10以下となるような関係を満足する領域が偏在することにより、ゲート絶縁膜3の絶縁破壊(SBD、SILC)の発生、および、ゲート絶縁膜3の特性変化の双方を好適に防止することができる。

かかる観点からは、原子Xと水素元素との前述した関係は、ゲート絶縁膜3の半導体基板2にできるだけ近い領域において満足するのが好ましく、具体的には、ゲート絶縁膜3の平均厚さを Y [nm]としたとき、半導体基板2との界面から $Y/3$ [nm]以内の領域において満足するのが好ましく、 $Y/5$ [nm]以内の領域において満足するのがより好ましく、 $Y/10$ [nm]以内の領域において満足するのがさらに好ましい。これにより、前記効果がより顕著に発揮される。

【0034】

また、前述したような領域において、 B/A が10以下なる関係を満足すればよいが、特に、5以下なる関係を満足するのが好ましく、2以下なる関係を満足するのがより好ましい。これにより、ゲート絶縁膜3のSILCおよびSBDをより確実に防止することができる。

ここで、ゲート絶縁膜3の任意の厚さにおいて、このゲート絶縁膜3(SiO₂膜)が含有する原子Xおよび水素原子の濃度は、例えば、二次イオン質量分析法、X線光電子分光分析法、水素前方散乱法、ラザフォード後方散乱法、昇温脱離ガス分析法のうち1種または2種以上を組み合わせることで測定することができる。特に、これらのうち二次イオン質量分析法を用いるのが好ましい。二次イオン質量分析法によれば、高い精度で、任意の厚さにおける前記原子Xの濃度および水素原子の濃度を測定することができる。

【0035】

また、原子Xとしては、SiO₂の絶縁体としての特性変化を防止しつつ、水素原子と効率よく結合するものであれば、いかなるものであってもよく、特に限定されないが、窒素原子、炭素原子、アルミニウム、ハフニウム、ジルコニウムおよびゲルマニウムのうちの少なくとも1種であるのが好ましい。無機絶縁材料がこれらのものを含有することにより、ゲート絶縁膜3の特性変化を防止しつつ、ゲート絶縁膜3中に存在するSi-OH構造31をより確実に減少させ、さらには、外部電場によるSi-OH構造31の増加をより好適に抑制または防止することができる。その結果、SiO₂膜の絶縁破壊(SBD、SILC)をより確実に防止することができる。

【0036】

なお、原子Xとして窒素原子を含有することにより、例えば、ゲート絶縁膜3の稠密度を高めることができ、また、窒素原子、ハフニウム、ジルコニウムおよびアルミニウムを含有することにより、例えば、ゲート絶縁膜3の安定性や誘電率を高めることができる。以上のようなゲート絶縁膜3の形成方法については、後述する半導体素子1の製造方法において説明する。

【0037】

このようなSiO₂膜を、ゲート絶縁膜3に適用した半導体素子1は、安定な特性および耐久性を得ることができる。

また、ゲート絶縁膜3中の水素原子の少なくとも一部は、重水素原子(D)で置換されたものであってもよい。これにより、外部電場に対して影響を受けやすい構造、すなわち、Si-OH構造31をより減少させることができ、その結果、ゲート絶縁膜3の絶縁破壊耐性をより向上させることができる。

【0038】

ゲート絶縁膜3の平均厚さ(平均膜厚)は、10 nm以下であるのが好ましく、1~7 nm程度であるのがより好ましく、1~2 nm程度であるのがさらに好ましい。ゲート絶縁膜3の厚さを前記範囲とすることにより、半導体素子1を十分に小型化することができる。

また、SILCやSBDの発生は、特に、ゲート絶縁膜3の膜厚を前記範囲のように薄くしたときに頻発する傾向にあり、したがって、このような薄い膜厚のゲート絶縁膜3に、本発明を適用することにより、その効果が顕著に発揮される。

【0039】

また、ゲート絶縁膜3は、ゲート電圧を印加した際の電界強度の絶対値が、 10 MV/cm 以下で使用されるものであるのが好ましく、 5 MV/cm 以下で使用されるものであるのがさらに好ましい。SILCやSBDは、前記範囲のゲート電圧で発生し易い欠陥であり、このゲート電圧で使用するゲート絶縁膜3の場合に、本発明を適用することにより、その効果が顕著に発揮される。

【0040】

なお、ゲート絶縁膜3に対して、前記上限値を越えた高いゲート電圧を印加すると、不可逆的な絶縁破壊(HBD)が発生してしまうおそれがある。

また、ゲート絶縁膜3は、 3 MV/cm (絶対値) 以下の電界強度で測定されるリーク電流値の最大値が、 $2 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ 以下であるものが好ましく、 $1 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ 以下であるものがより好ましく、 $9 \times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$ 以下であるものがさらに好ましい。ゲート絶縁膜3がこのような条件を満足することにより、半導体素子1の使用時におけるゲート絶縁膜3の絶縁破壊がより生じ難くなる。

【0041】

ここで、ゲート絶縁膜3の電界強度と、その電界強度で測定されるリーク電流の最大値との関係を前述のように設定した理由は、次のとおりである。

まず第1に、ゲート絶縁膜3の平均厚さが前述したような範囲のもの、すなわちゲート絶縁膜3の厚さが比較的薄いものである場合、半導体素子1は、通常、ゲート絶縁膜3における電界強度(絶対値)を 3 MV/cm 以下の所定値に設定して使用される頻度が高い。

【0042】

第2に、通常、絶縁膜の電界強度が大きくなると、その電界強度で生じるリーク電流の値も大きくなる傾向を示すが、図13に示すように、 B/A が前述したような関係を満足する本発明の絶縁膜は、電界強度(絶対値)が $2.2 \sim 4.0\text{ MV/cm}$ の範囲において、その電界強度で生じるリーク電流の対数値がほぼ直線的に変化する傾向を示す。そのため、この範囲内で基準電界強度を設定した場合には、この基準電界強度に対するリーク電流の値が安定しており、再現性に優れる。

【0043】

以上のことより、前記第1の理由と前記第2の理由とを総合的に判断すると、上記範囲のほぼ中間点である 3 MV/cm (絶対値) を基準電界強度として用いることが、妥当であると考えられる。すなわち、 3 MV/cm (絶対値) の値は、実用性、再現性の点で、基準電界強度として用いるのに優れている。

そして、本発明では、 3 MV/cm (絶対値) 以下の電界強度で測定されるリーク電流値の最大値を前記の値以下に規定することにより、ゲート絶縁膜3の絶縁破壊が生じることを好適に防止することができる。その結果、半導体素子1の使用時におけるゲート絶縁膜3の絶縁破壊がより生じ難くなる。

【0044】

そのため、本発明の絶縁膜をゲート絶縁膜3に適用して得られた半導体素子1は、製品として実使用する際において、高い信頼性を発揮するものとなる。

さらに、ゲート絶縁膜3に定電流を供給し、小規模な電圧変化が初めて生じた時点をSBDとした場合、ゲート絶縁膜3は、SBDが生じるまでに流れる総電荷量が、 40 C/cm^2 以上であるものが好ましく、 75 C/cm^2 以上であるものがより好ましい。ゲート絶縁膜3がこのような条件を満足することにより、半導体素子1の使用時におけるゲート絶縁膜3の絶縁破壊がより生じ難くなる。

【0045】

また、急激な電圧変化が生じた時点をHBDとした場合、ゲート絶縁膜3は、絶縁破壊が生じるまでに流れる総電荷量が、 $100\text{C}/\text{cm}^2$ 以上であるものが好ましく、 $200\text{C}/\text{cm}^2$ 以上であるものがより好ましい。ゲート絶縁膜3がこのような条件を満足することにより、半導体素子1の使用時におけるゲート絶縁膜3の絶縁破壊がより生じ難くなる。

以上、本発明の絶縁膜をゲート絶縁膜3として備える半導体素子1の構成について説明したが、本発明の絶縁膜は、前記構成の半導体素子1における層間絶縁膜4に適用することもできる。

【0046】

＜半導体素子の製造方法＞

次に、図1に示す半導体素子の製造方法について説明する。

図4～図6は、それぞれ、図1に示す半導体素子の製造方法を説明するための図（縦断面図）である。なお、以下では、説明の都合上、図4～図6中の上側を「上」、下側を「下」として説明する。

【0047】

＜1＞ まず、図4(a)に示すように、半導体基板2の表面に、例えば選択酸化法（LOCOS法）等により、トレンチ素子分離構造24を形成する。

これにより、半導体基板2の表面に、素子形成領域が区画形成される。

＜2＞ 次に、半導体基板2にイオンドープを行い、ウェルを形成する。

例えば、pウェルを形成する場合には、 B^+ イオン等のp型不純物をドーピングし、nウェルを形成する場合には、 P^+ イオン等のn型不純物をドーピングする。

【0048】

＜3＞ 次に、図4(b)に示すように、半導体基板2上に、ゲート絶縁膜3を形成する。

なお、ここでは、半導体基板2が主としてシリコンで構成される場合を代表に説明する。

I：ゲート絶縁膜3を、シリコンおよび酸素原子以外に、原子Xとして窒素および炭素の少なくとも一方を含有する無機絶縁材料で構成する場合

ゲート絶縁膜3は、例えば、シリコン酸化膜を形成した後、シリコン酸化膜中に原子Xを拡散させることにより形成することができる。

【0049】

I-1：シリコン酸化膜の形成

まず、シリコン基板（半導体基板2）の表面に、例えば、熱酸化法、CVD法によりシリコン酸化膜を形成する。

A：熱酸化法

熱酸化法では、加熱したシリコン基板に、酸素原子を含むガスを供給する。これにより、シリコンを酸化させて、シリコン基板の表面に、シリコン酸化膜を形成する。

加熱の温度（加熱温度）は、 $300\sim 1000^\circ\text{C}$ 程度であるのが好ましく、 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 程度であるのがより好ましい。

【0050】

加熱の時間（加熱時間）は、目的とするシリコン酸化膜の厚さに応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、例えば、加熱温度を前記範囲とする場合には、 $10\sim 90$ 分程度であるのが好ましく、 $15\sim 60$ 分程度であるのがより好ましい。

また、酸素原子を含むガスとしては、例えば、酸素（純酸素）、オゾン、過酸化水素、水蒸気、一酸化窒素、二酸化窒素、酸化二窒素等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0051】

B：CVD法

CVD法では、所定圧力のチャンバ内に、シリコン化合物前駆体と酸素原子を含むガスを導入し、シリコン基板（半導体基板2）を加熱する。これにより、シリコン基板の表

面に、シリコン酸化膜を形成する。

シリコン酸化物前駆体としては、例えば、ジクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、テトラキス（ヒドロカルビルアミノ）シラン、トリス（ヒドロカルビルアミノ）シラン等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0052】

酸素原子を含むガスとしては、例えば、酸素（純酸素）、オゾン、過酸化水素、水蒸気、一酸化窒素、二酸化窒素、酸化二窒素等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

加熱の温度（加熱温度）は、300～1000℃程度であるのが好ましく、500～800℃程度であるのがより好ましい。

【0053】

加熱の時間（加熱時間）は、目的とするシリコン酸化膜の厚さに応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、例えば、加熱温度を前記範囲とする場合には、10～90分程度であるのが好ましく、20～60分程度であるのがより好ましい。

チャンバ内の圧力（真空度）は、0.05 Torr～大気圧（760 Torr）程度であるのが好ましく、0.1～500 Torr程度であるのがより好ましい。

また、シリコン酸化物前駆体と酸素原子を含むガスとの混合比は、モル比で10：1～1：100程度であるのが好ましく、1：2～1：10程度であるのがより好ましい。

【0054】

I-2：原子Xの拡散

次に、前記工程[I-1]の酸素原子を含むガスに代えて、窒素原子を含むガスおよび炭素原子を含むガスの少なくとも一方（原子Xを含むガス）を供給して、シリコン酸化膜が形成されたシリコン基板に熱処理を施す。これにより、窒素および炭素の少なくとも一方がシリコン酸化（SiO₂）膜中に拡散して、目的とするゲート絶縁膜3が得られる。

熱処理の温度（熱処理温度）は、300～1000℃程度であるのが好ましく、600～900℃程度であるのがより好ましい。

【0055】

熱処理の時間（熱処理時間）は、特に限定されないが、例えば、加熱温度を前記範囲とする場合には、5～80分程度であるのが好ましく、10～50分程度であるのがより好ましい。

窒素原子を含むガスとしては、例えば、アンモニア、ヒドラジン、アルキルヒドラジン化合物、アジ化水素、一酸化窒素、二酸化窒素、酸化二窒素等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0056】

また、炭素原子を含むガスとしては、例えば、一酸化炭素、二酸化炭素等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、この[I]の方法では、前記工程[I-1]において、酸素原子を含むガスに代えて、酸素原子を含むガスと、窒素原子を含むガスおよび炭素原子を含むガスの少なくとも一方（原子Xを含むガス）とを供給するようにしてもよい。これにより、前記工程[I-2]を省略することができる。

【0057】

II：ゲート絶縁膜3を、シリコンおよび酸素原子以外に、原子Xとしてアルミニウム、ハフニウム、ジルコニウムおよびゲルマニウムのうちの少なくとも1種を含有する材料で構成する場合

ゲート絶縁膜3は、例えば、スパッタリング法のようなPVD法（真空蒸着法等の物理蒸着法）やCVD法等を用いて形成することができる。

【0058】

この場合、用いるターゲット等の構成材料（原材料）中の原子Xの濃度を設定することにより、形成されるゲート絶縁膜3中の原子Xの濃度を調整することができる。

ここで、前述したように、通常、ゲート絶縁膜3の内部には、その製造工程において、

不可避免的に水素原子が混入するが、この水素原子の濃度は、製造方法およびその条件に依存するものであり、同一の製造方法およびその条件では、ほぼ一定となる。

【0059】

したがって、前記 [I] では、例えば、シリコン酸化膜の製造方法およびその条件毎に、予め、シリコン酸化膜の内部に含まれる水素原子の濃度を実験的に測定しておき、この測定値に基づいて、前記工程 [I-2] における熱処理温度、熱処理時間、用いるガス種、ガスの流量等を適宜設定することにより、ゲート絶縁膜 3 中における原子 X の濃度と水素原子の濃度とが所定の関係を満足するように調整することができる。

【0060】

なお、この熱処理温度、熱処理時間、用いるガス種、ガスの流量等も、実験的に求めることができる。

また、前記 [II] では、例えば、ゲート絶縁膜 3 の製造方法およびその条件毎に、予め、ゲート絶縁膜 3 の内部に含まれる水素原子の濃度を実験的に測定しておき、この測定値に基づいて、用いるターゲット（原材料）中の原子 X の濃度等を適宜設定することにより、ゲート絶縁膜 3 中における原子 X の濃度と水素原子の濃度とが所定の関係を満足するように調整することができる。

さらに、得られたゲート絶縁膜 3 には、例えば、水蒸気 (H_2O) を含む雰囲気中で熱処理等を施すようにしてもよい。

この場合、加熱の温度（加熱温度）は、 $500 \sim 1200^\circ C$ 程度であるのが好ましく、 $700 \sim 1000^\circ C$ 程度であるのがより好ましい。

【0061】

加熱の時間（加熱時間）は、加熱温度を前記範囲とする場合には、 $10 \sim 90$ 分程度であるのが好ましく、 $20 \sim 60$ 分程度であるのがより好ましい。

また、雰囲気相対湿度は、 $50 \sim 100\% RH$ 程度が好ましく、 $75 \sim 100\% RH$ 程度であるのがより好ましい。

以上のような方法および条件でゲート絶縁膜 3 を形成することにより、上述したようなシリコン化合物以外の原子を効果的にゲート絶縁膜 3 内に混入することができる。これにより、得られたゲート絶縁膜 3 は、その厚さ方向の少なくとも一部において、より確実に、前述したような関係を満足するようになり、当該領域において、 $Si-OH$ 構造 31 の存在量を極めて少なくすることができる。その結果、 $Si-OH$ 構造 31 が存在することによるリーク電流および絶縁破壊の発生をより確実に阻止（防止）することができる。

【0062】

なお、ゲート絶縁膜 3 中の水素原子を重水素原子で置換する方法としては、例えば、A：ゲート絶縁膜 3 を形成した後、重水素ガス (D_2) を含む雰囲気中で、ゲート絶縁膜 3 に対して熱処理を施す方法、B：ゲート絶縁膜 3 を形成するに際して、半導体基板 2 を重水蒸気 (D_2O) を含む雰囲気中で熱酸化を行う方法、C：ゲート絶縁膜 3 を形成した後、重水素アンモニアガス (ND_3) を含む雰囲気中で、ゲート絶縁膜 3 に対して熱処理を施す方法等が挙げられ、これらのうちの 1 種または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0063】

<4> 次に、図 4 (c) に示すように、ゲート絶縁膜 3 上に、導電膜 51 を形成する。

この導電膜 51 は、ゲート絶縁膜 3 上に、例えば CVD 法等により、多結晶シリコン等を堆積させて形成することができる。

<5> 次に、導電膜 51 上に、例えばフォトリソグラフィ法等により、ゲート電極 5 の形状に対応するレジストマスクを形成する。

そして、このレジストマスクを介して導電膜 51 の不要部分をエッチングにより除去する。これにより、図 5 (d) に示すようなゲート電極 5 が得られる。

このエッチングには、例えば、プラズマエッチング、リアクティブエッチング、ビームエッチング、光アシストエッチング等の物理的エッチング法、ウェットエッチング等の化

学的エッチング法等のうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0064】

<6> 次に、図5(e)に示すように、半導体基板2のゲート電極5の両側にイオンドーピングを行い、ソース領域22およびドレイン領域23を形成する。

このとき、p型不純物によりウェルを形成した場合には、 P^+ 等のn型不純物をドーピングすることにより、ソース領域22およびドレイン領域23を形成する。

一方、n型不純物によりウェルを形成した場合には、 B^+ 等のp型不純物をドーピングすることによりソース領域22およびドレイン領域23を形成する。

【0065】

<7> 次に、図5(f)に示すように、各部が形成された半導体基板2上に、例えばCVD法等により、 SiO_2 等を堆積させることで層間絶縁膜4を形成する。

<8> 次に、層間絶縁膜4上に、例えばフォトリソグラフィ法等により、コンタクトホールに対応する部分が開口したレジストマスクを形成する。

そして、このレジストマスクを介して、層間絶縁膜4の不要部分をエッチングにより除去する。これにより、図6(g)に示すように、チャネル領域21、ソース領域22、ドレイン領域23のそれぞれに対応してコンタクトホール41、42、43が形成される。

【0066】

<9> 次に、コンタクトホール41、42、43の内部を含めて層間絶縁膜4上に、例えばCVD法等により、導電性材料を堆積させ導電膜を形成する。

<10> 次に、導電膜上に、例えばフォトリソグラフィ法等により導電部の形状に対応するレジストマスクを形成する。

そして、このレジストマスクを介して、導電膜の不要部分をエッチングにより除去する。これにより、図6(h)に示すように、チャネル領域21、ソース領域22、ドレイン領域23のそれぞれに対応して導電部61、62、63およびコンタクトプラグ71、72、73が形成される。

以上のような工程を経て、半導体素子1が製造される。

【0067】

<電子デバイス>

前述したような半導体素子1は、各種電子デバイスに適用される。

以下では、本発明の電子デバイスを透過型液晶表示装置に適用した場合を代表に説明する。

図7は、本発明の電子デバイスを透過型液晶表示装置に適用した場合の実施形態を示す分解斜視図である。

【0068】

なお、図7では、図が煩雑となるのを避けるため一部の部材を省略している。また、以下では、説明の都合上、図7中の上側を「上」、下側を「下」として説明する。

図7に示す透過型液晶表示装置10(以下、単に「液晶表示装置10」と言う。)は、液晶パネル(表示パネル)20と、バックライト(光源)60とを有している。

【0069】

この液晶表示装置10は、バックライト60からの光を液晶パネル20に透過させることにより画像(情報)を表示し得るものである。

液晶パネル20は、互いに対向して配置された第1の基板220と第2の基板230とを有し、これらの第1の基板220と第2の基板230との間には、表示領域を囲むようにしてシール材(図示せず)が設けられている。

【0070】

そして、これらの第1の基板220、第2の基板230およびシール材により画成される空間には、電気光学物質である液晶が収納され、液晶層(中間層)24が形成されている。すなわち、第1の基板220と第2の基板230との間に、液晶層240が介挿されている。

なお、図示は省略したが、液晶層240の上面および下面には、それぞれ、例えばポリ

イミド等で構成される配向膜が設けられている。これらの配向膜により液晶層 240 を構成する液晶分子の配向性（配向方向）が規制されている。

【0071】

第1の基板 220 および第2の基板 230 は、それぞれ、例えば、各種ガラス材料、各種樹脂材料等で構成されている。

第1の基板 220 は、その上面（液晶層 240 側の面）221 に、マトリックス状（行列状）に配置された複数の画素電極 223 と、X方向に延在する走査線 224 と、Y方向に延在する信号線 228 とが設けられている。

【0072】

各画素電極 223 は、透明性（光透過性）を有する透明導電膜により構成され、それぞれ、1つの半導体素子（本発明の半導体素子）1 を介して、走査線 224 および信号線 228 に接続されている。

また、第1の基板 220 の下面には、偏光板 225 が設けられている。

一方、第2の基板 230 は、その下面（液晶層 240 側の面）231 に、複数の帯状をなす対向電極 232 が設けられている。これらの対向電極 232 は、互いに所定間隔をおいてほぼ平行に配置され、かつ、画素電極 223 に対向するように配列されている。

【0073】

画素電極 223 と対向電極 232 とが重なる部分（この近傍の部分も含む）が1画素を構成し、これらの電極間で充放電を行うことにより、各画素毎に、液晶層 240 の液晶が駆動、すなわち、液晶の配向状態が変化する。

対向電極 232 も、前記画素電極 223 と同様に、透明性（光透過性）を有する透明導電膜（により構成されている）。

【0074】

各対向電極 232 の下面には、それぞれ、赤（R）、緑（G）、青（B）の有色層（カラーフィルター）233 が設けられ、これらの各有色層 233 がブラックマトリックス 234 によって仕切られている。

ブラックマトリックス 234 は、遮光機能を有し、例えば、クロム、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、亜鉛、チタンのような金属、カーボン等を分散した樹脂等で構成されている。

また、第2の基板 230 の上面には、前記偏光板 225 とは偏光軸が異なる偏光板 235 が設けられている。

【0075】

このような構成の液晶パネル 20 では、バックライト 60 から発せられた光は、偏光板 225 で偏光された後、第1の基板 220 および各画素電極 223 を介して、液晶層 240 に入射する。液晶層 240 に入射した光は、各画素毎に配向状態が制御された液晶により強度変調される。強度変調された各光は、有色層 233、対向電極 232 および第2の基板 230 を通過した後、偏光板 235 で偏光され、外部に出射する。これにより、液晶表示装置 10 では、第2の基板 230 の液晶層 240 と反対側から、例えば、文字、数字、図形等のカラー画像（動画および静止画の双方を含む）を視認することができる。

なお、以上の説明では、本発明の電子デバイスとして、アクティブマトリックス駆動方式の透過型液晶表示装置に適用した場合を代表に説明したが、その他、本発明の電子デバイスは、反射型液晶表示装置や、有機または無機の EL 表示装置、電気泳動表示装置に適用することもできる。

【0076】

<電子機器>

前述したような液晶表示装置 10（本発明の電子デバイス）は、各種電子機器の表示部に用いることができる。

図8は、本発明の電子機器を適用したモバイル型（またはノート型）のパーソナルコンピュータの構成を示す斜視図である。

【0077】

この図において、パーソナルコンピュータ 1100 は、キーボード 1102 を備えた本体部 1104 と、表示ユニット 1106 とにより構成され、表示ユニット 1106 は、本体部 1104 に対しヒンジ構造部を介して回動可能に支持されている。

このパーソナルコンピュータ 1100 においては、表示ユニット 1106 が前述の液晶表示装置（電気光学装置）10 を備えている。

【0078】

図 9 は、本発明の電子機器を適用した携帯電話機（PHS も含む）の構成を示す斜視図である。

この図において、携帯電話機 1200 は、複数の操作ボタン 1202、受話口 1204 および送話口 1206 とともに、前述の液晶表示装置（電気光学装置）10 を表示部に備えている。

【0079】

図 10 は、本発明の電子機器を適用したデジタルスチルカメラの構成を示す斜視図である。なお、この図には、外部機器との接続についても簡易的に示されている。

ここで、通常のカメラは、被写体の光像により銀塩写真フィルムを感光するのに対し、デジタルスチルカメラ 1300 は、被写体の光像を CCD（Charge Coupled Device）などの撮像素子により光電変換して撮像信号（画像信号）を生成する。

【0080】

デジタルスチルカメラ 1300 におけるケース（ボディー）1302 の背面には、前述の液晶表示装置 10 が表示部に設けられ、CCD による撮像信号に基づいて表示を行う構成になっており、被写体を電子画像として表示するファインダとして機能する。

ケースの内部には、回路基板 1308 が設置されている。この回路基板 1308 は、撮像信号を格納（記憶）し得るメモリが設置されている。

また、ケース 1302 の正面側（図示の構成では裏面側）には、光学レンズ（撮像光学系）や CCD などを含む受光ユニット 1304 が設けられている。

【0081】

撮影者が表示部に表示された被写体像を確認し、シャッターボタン 1306 を押下すると、その時点における CCD の撮像信号が、回路基板 1308 のメモリに転送・格納される。

また、このデジタルスチルカメラ 1300 においては、ケース 1302 の側面に、ビデオ信号出力端子 1312 と、データ通信用の入出力端子 1314 とが設けられている。そして、図示のように、ビデオ信号出力端子 1312 にはテレビモニタ 1430 が、データ通信用の入出力端子 1314 にはパーソナルコンピュータ 1440 が、それぞれ必要に応じて接続される。さらに、所定の操作により、回路基板 1308 のメモリに格納された撮像信号が、テレビモニタ 1430 や、パーソナルコンピュータ 1440 に出力される構成になっている。

【0082】

なお、本発明の電子機器は、図 8 のパーソナルコンピュータ（モバイル型パーソナルコンピュータ）、図 9 の携帯電話機、図 10 のデジタルスチルカメラの他にも、例えば、テレビや、ビデオカメラ、ビューファインダ型、モニタ直視型のビデオテープレコーダ、ラップトップ型パーソナルコンピュータ、カーナビゲーション装置、ページャ、電子手帳（通信機能付も含む）、電子辞書、電卓、電子ゲーム機器、ワードプロセッサ、ワークステーション、テレビ電話、防犯用テレビモニタ、電子双眼鏡、POS 端末、タッチパネルを備えた機器（例えば金融機関のキャッシュディスプレイ、自動券売機）、医療機器（例えば電子体温計、血圧計、血糖計、心電表示装置、超音波診断装置、内視鏡用表示装置）、魚群探知機、各種測定機器、計器類（例えば、車両、航空機、船舶の計器類）、フライトシュミレータ、その他各種モニタ類、プロジェクター等の投射型表示装置等に適用することができる。

以上、本発明の絶縁膜、半導体素子、電子デバイス、電子機器を図示の各実施形態に基づいて説明したが、本発明は、これらに限定されるものではなく、各構成は、同様の機能

を発揮し得る任意のものと置換することができ、あるいは、任意の構成のものを付加することもできる。

【実施例】**【0083】**

次に、本発明の具体的実施例について説明する。

1. 絶縁膜の作製および評価**1-1. 絶縁膜の作製**

以下に示す各実施例および比較例において、それぞれ、5つの絶縁膜を形成した。

(実施例1)

—1A— 面方位(100)のp型シリコン結晶基板(基材)を用意し、熱酸化処理によりシリコン酸化膜を形成した。

熱酸化処理は、相対湿度33%RHの水蒸気(H_2O)雰囲気中、 $750^{\circ}C \times 15min$ で行った。

得られたシリコン酸化膜の平均厚さYは、 $5.5nm$ であった。

—2A— 次に、このシリコン酸化膜に対して、アンモニア(NH_3)雰囲気中、 $850^{\circ}C \times 10min$ で加熱処理を行った。

以上のようにして、絶縁膜を得た。

【0084】**(実施例2)**

前記工程—2A—において、アンモニア(NH_3)雰囲気中の加熱処理の条件を、 $750^{\circ}C \times 10min$ に代えた以外は、前記実施例1と同様にして、絶縁膜(平均厚さY: $5.3nm$)を得た。

(実施例3)

前記工程—2A—において、アンモニア(NH_3)雰囲気中の加熱処理の条件を、 $900^{\circ}C \times 15min$ に代えた以外は、前記実施例1と同様にして、絶縁膜(平均厚さY: $5.5nm$)を得た。

【0085】**(実施例4)**

前記工程—2A—において、アンモニア(NH_3)雰囲気中の加熱処理の条件を、 $450^{\circ}C \times 5min$ に代えた以外は、前記実施例1と同様にして、絶縁膜(平均厚さY: $5.3nm$)を得た。

(実施例5)

前記工程—2A—において、アンモニア(NH_3)雰囲気に代えて二酸化炭素(CO_2)雰囲気とした以外は、前記実施例1と同様にして、絶縁膜(平均厚さY: $5.2nm$)を得た。

【0086】**(実施例6)**

前記工程—2A—において、アンモニア(NH_3)雰囲気に代えて二酸化炭素(CO_2)雰囲気とした以外は、前記実施例2と同様にして、絶縁膜(平均厚さY: $5.3nm$)を得た。

(実施例7)

前記工程—2A—において、アンモニア(NH_3)雰囲気に代えて二酸化炭素(CO_2)雰囲気とした以外は、前記実施例3と同様にして、絶縁膜(平均厚さY: $5.4nm$)を得た。

【0087】**(実施例8)**

前記工程—2A—において、アンモニア(NH_3)雰囲気に代えて二酸化炭素(CO_2)雰囲気とした以外は、前記実施例4と同様にして、絶縁膜(平均厚さY: $5.2nm$)を得た。

(実施例9)

前記工程-1A-において、水蒸気雰囲気中に代えて重水蒸気 (D_2O) 雰囲気とした以外は、前記実施例1と同様にして、絶縁膜 (平均厚さ $Y: 5.5\text{ nm}$) を得た。

【0088】

(実施例10)

-1B- まず、面方位 (100) のp型シリコン結晶基板を用意し、この基板上に、スパッタリング法によりアルミニウムを含有するシリコン酸化膜を形成した。

なお、スパッタリング法は、二酸化ケイ素とアルミニウムとを構成材料とするターゲットを用い、放電ガスとしてアルゴンを用い、チャンバ内の圧力を $3 \times 10^{-3}\text{ Torr}$ として行った。

得られたシリコン酸化膜の平均厚さ Y は、 5.0 nm であった。

-2B- 次に、このシリコン酸化膜に対して、相対湿度 $95\%RH$ の水蒸気 (H_2O) 雰囲気中、 $900^\circ\text{C} \times 5\text{ 分}$ で熱処理を施した。

以上のようにして、絶縁膜を得た。

【0089】

(実施例11)

前記工程-1B-において、二酸化ケイ素とハフニウムとを構成材料とするターゲットを用いた以外は、前期実施例10と同様にして、絶縁膜 (平均厚さ $Y: 5.3\text{ nm}$) を得た。

(実施例12)

前記工程-1B-において、二酸化ケイ素とジルコニウムとを構成材料とするターゲットを用いた以外は、前期実施例10と同様にして、絶縁膜 (平均厚さ $Y: 4.8\text{ nm}$) を得た。

【0090】

(実施例13)

前記工程-1B-において、二酸化ケイ素とゲルマニウムとを構成材料とするターゲットを用いた以外は、前期実施例10と同様にして、絶縁膜 (平均厚さ $Y: 5.1\text{ nm}$) を得た。

(比較例)

前記工程-2A-を省略した以外は、前記実施例1と同様にして、絶縁膜 (平均厚さ $Y: 5.2\text{ nm}$) を得た。

【0091】

1-2. 絶縁膜の評価

1-2-1. 二次イオン質量分析

各実施例および比較例の絶縁膜について、それぞれ、二次イオン質量分析法により、これら絶縁膜の基材と反対側の面を厚さ 0 [nm] とし、この面から厚さ方向に向かって、シリコンおよび酸素原子のイオン強度、および、水素 (重水素) 原子、窒素原子、炭素原子、アルミニウム、ハフニウム、ジルコニウムおよびゲルマニウムの濃度 (密度) を分析した。

【0092】

なお、二次イオン質量分析法による測定条件は、以下の通りである。

・二次イオン質量分析装置 : Physical Electronics 社製、「ADEPT1010」

・一次イオン種 : Cs^+

・一次イオン加速エネルギー : 500 eV

・二次イオン極性 : Positive

ここに、実施例1および比較例の測定結果を、一例として、図11および図12に示す。

【0093】

次に、各実施例および比較例の絶縁膜における基材との界面から所定距離 ($Y/3$ 、 $Y/5$ および $Y/10\text{ [nm]}$) における、それぞれの B/A 値を、以下の表1に示す。な

お、表1中の数値は、測定結果に基づいて（補正等を施して）得られた数値であり、絶縁膜の異なる5つのサンプルにおける平均値である。

【0094】

【表1】

表1

	絶縁膜の構成材料	界面から所定距離におけるB/A値		
		Y/3	Y/5	Y/10
実施例1	シリコン、酸素、窒素	12.3	9.5	1.8
実施例2	シリコン、酸素、窒素	15.4	10.7	4.5
実施例3	シリコン、酸素、窒素	2.5	2.1	1.8
実施例4	シリコン、酸素、窒素	16.3	12.3	8.6
実施例5	シリコン、酸素、炭素	15.5	4.6	4.5
実施例6	シリコン、酸素、炭素	16.6	11.8	7.4
実施例7	シリコン、酸素、炭素	4.5	3.5	3.3
実施例8	シリコン、酸素、炭素	17.1	14.0	9.3
実施例9	シリコン、酸素、窒素 (重水素置換)	10.3	8.3	1.6
実施例10	シリコン、酸素、アルミニウム	5.5	5.3	4.9
実施例11	シリコン、酸素、ハフニウム	2.8	2.5	1.8
実施例12	シリコン、酸素、ジルコニウム	4.8	4.5	3.7
実施例13	シリコン、酸素、ゲルマニウム	8.5	8.3	7.9
比較例	シリコン、酸素	18.9	14.3	12.5

A: 原子Xの濃度 (atoms/cc)

B: 水素原子の濃度 (atoms/cc)

Y: 絶縁膜の平均厚さ (nm)

【0095】

1-2-2. リーク電流値の測定

次に、各実施例および比較例の絶縁膜について、それぞれ、電界強度（印加電圧）の値を変化させたときのリーク電流値の変化を測定した。

なお、測定面積は、 0.02039 cm^2 とした。

【0096】

各実施例および比較例の絶縁膜において、それぞれ、電界強度 $0\sim-3\text{ MV/cm}$ の範囲で測定されたリーク電流の最大値を、以下の表2に示す。なお、表2中の数値は、5つの絶縁膜の平均値である。

また、一例として、実施例1および比較例の絶縁膜において測定された電界強度の値の変化とリーク電流値の変化との関係を示すグラフを、図13に示す。

【0097】

【表 2】

表 2

	絶縁膜の構成材料	リーク電流の最大値 [A/cm ²]
実施例 1	シリコン、酸素、窒素	6×10^{-9}
実施例 2	シリコン、酸素、窒素	7×10^{-9}
実施例 3	シリコン、酸素、窒素	6×10^{-9}
実施例 4	シリコン、酸素、窒素	1.0×10^{-8}
実施例 5	シリコン、酸素、炭素	7×10^{-9}
実施例 6	シリコン、酸素、炭素	8×10^{-9}
実施例 7	シリコン、酸素、炭素	7×10^{-9}
実施例 8	シリコン、酸素、炭素	1.8×10^{-8}
実施例 9	シリコン、酸素、窒素 (重水素置換)	4×10^{-9}
実施例 10	シリコン、酸素、アルミニウム	7×10^{-9}
実施例 11	シリコン、酸素、ハフニウム	6×10^{-9}
実施例 12	シリコン、酸素、ジルコニウム	7×10^{-9}
実施例 13	シリコン、酸素、ゲルマニウム	9×10^{-9}
比較例	シリコン、酸素	3.0×10^{-8}

【0098】

表 2 および図 13 に示すように、各実施例の絶縁膜は、いずれも、電界強度 0 ～ 5 MV/cm の範囲（特に、0 ～ 3 MV/cm の範囲）において、リーク電流値が小さく抑えられていた。

また、これら各実施例の中でも、特に、B/A 値が小さかったものは、リーク電流値がより小さく抑えられる傾向を示した。

これに対して、比較例の絶縁膜では、低い電界強度において、大きなリーク電流が流れた。

【0099】

1-2-3. Qbd 値の測定

次に、各実施例および比較例の絶縁膜について、それぞれ、Qbd 値を測定した。

ここで、Qbd 値とは、絶縁膜に電圧を印加したときに、絶縁破壊が生じるまでに流れた総電荷量であり、この値が大きい程、絶縁破壊が生じ難いことを意味する。

この Qbd 値の測定では、水銀電極を用いて絶縁膜に定電流を供給し、小規模な電圧変化が初めて生じた時点を SBD とし、急激な電圧変化が生じた時点を HBD とした。そして、SBD が生じるまでに流れた総電荷量 (Qbd (SBD) 値) と、HBD が生じるまでに流れた総電荷量 (Qbd (HBD) 値) とを測定した。

【0100】

なお、測定面積は 0.02039 cm²、印加電流は 0.01226 A/cm² とした。

各実施例および比較例の絶縁膜において、それぞれ測定された Qbd (SBD) 値と Qbd (HBD) 値とを、以下の表 3 に示す。なお、表 3 中の数値は、5 つの絶縁膜の平均値である。

【0101】

【表 3】

表 3

	絶縁膜の構成材料	Qbd値 [C/cm ²]	
		SBD* ¹	HBD* ²
実施例 1	シリコン、酸素、窒素	86	286
実施例 2	シリコン、酸素、窒素	81	277
実施例 3	シリコン、酸素、窒素	85	283
実施例 4	シリコン、酸素、窒素	70	180
実施例 5	シリコン、酸素、炭素	80	275
実施例 6	シリコン、酸素、炭素	78	255
実施例 7	シリコン、酸素、炭素	83	278
実施例 8	シリコン、酸素、炭素	52	133
実施例 9	シリコン、酸素、窒素 (重水素置換)	90	301
実施例 10	シリコン、酸素、アルミニウム	84	279
実施例 11	シリコン、酸素、ハフニウム	85	286
実施例 12	シリコン、酸素、ジルコニウム	80	276
実施例 13	シリコン、酸素、ゲルマニウム	76	220
比較例	シリコン、酸素	20	71

* 1 : ソフトブレイクダウン * 2 : ハードブレイクダウン

【0102】

表 3 に示すように、各実施例の絶縁膜の Qbd (SBD) 値は、比較例の絶縁膜の Qbd (SBD) 値よりも大きなものであった。

また、各実施例の絶縁膜の Qbd (HBD) 値も同様に、比較例の絶縁膜の Qbd (HBD) 値よりも大きなものであった。

また、各実施例の中でも、特に、B/A 値が小さかったものは、Qbd (SBD) 値と Qbd (HBD) 値とがともにより大きくなる傾向を示した。

以上のような各評価結果から、原子 X の総濃度 A と水素原子の濃度 B との比 B/A が 10 以下となる領域を有する絶縁膜は、絶縁破壊耐性に優れることが明らかとなった。

また、B/A 値が小さくなるにしたがって、絶縁膜は、その絶縁破壊耐性が向上する傾向を示した。

【0103】

2. 半導体素子の作製および評価

2-1. 半導体素子の作製

図 1 に示す半導体素子を、前記実施形態で説明したような方法にしたがって作製した。なお、ゲート絶縁膜は、前記各実施例および比較例と同様にして形成した。

2-2. 半導体素子の評価

各実施例および比較例と同様にして形成したゲート絶縁膜を備える各半導体素子について、そのスイッチング特性を評価する目的にて、それぞれ、しきい電圧を測定した。

【0104】

その結果、各実施例と同様にして形成したゲート絶縁膜を備える半導体素子は、いずれも、長期間に亘り、しきい電圧値の絶対値が小さなものを示した。

さらに、これらの半導体素子のうち、基材との界面により近い領域において B/A 値が小さく抑えられていたものほど、その絶対値がより小さくなる傾向を示した。このことは、原子 X を界面付近に効果的に含有しているものほど、絶縁膜の特性の低下が防止されて

いることを示唆するものである。

【0105】

これに対して、比較例と同様にして形成したゲート絶縁膜を備える半導体素子は、リーク電流が認められ、しきい電圧（スイッチング特性）が大きく不安定であり、早期にゲート絶縁膜に絶縁破壊が生じ、スイッチング素子としての機能が失われた。

ここで、しきい電圧とは、ゲート電圧と $I_d^{1/2}$ (I_d : ドレイン電流の値) との関係を表す近似式（関係式）の値が 0 となるときのゲート電圧値であり、ドレイン電流が流れ始めるのに要するゲート電圧にほぼ等しい。

【0106】

なお、基材との界面により近い領域において B/A 値がより小さい絶縁膜は、すなわち、この膜中の原子 X の絶対値がより少ない状態で、 $Si-OH$ 構造 31 の生成を効果的に抑えている絶縁膜である。

以上のことから、このような絶縁膜は、絶縁破壊 (SBD, SILC) の発生を効果的に抑制しつつ、優れた特性を有するものであることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0107】

【図 1】 本発明の絶縁膜を適用した半導体素子の実施形態を示す縦断面図である。

【図 2】 SiO_2 で構成される絶縁膜の分子構造を示す模式図である。

【図 3】 本発明の絶縁膜の分子構造を示す模式図である。

【図 4】 図 1 に示す半導体素子の製造方法を説明するための図（縦断面図）である。

【図 5】 図 1 に示す半導体素子の製造方法を説明するための図（縦断面図）である。

【図 6】 図 1 に示す半導体素子の製造方法を説明するための図（縦断面図）である。

【図 7】 本発明の電子デバイスを透過型液晶表示装置に適用した場合の実施形態を示す分解斜視図である。

【図 8】 本発明の電子機器を適用したモバイル型（またはノート型）のパーソナルコンピュータの構成を示す斜視図である。

【図 9】 本発明の電子機器を適用した携帯電話機 (PHS も含む) の構成を示す斜視図である。

【図 10】 本発明の電子機器を適用したデジタルスチルカメラの構成を示す斜視図である。

【図 11】 実施例 1 の絶縁膜を二次イオン質量分析法で分析した時の各構成材料を示すプロファイルである。

【図 12】 比較例の絶縁膜を二次イオン質量分析法で分析した時の各構成材料を示すプロファイルである。

【図 13】 実施例 1 および比較例の絶縁膜において測定された電界強度の値の変化とリーク電流値の変化との関係を示すグラフである。

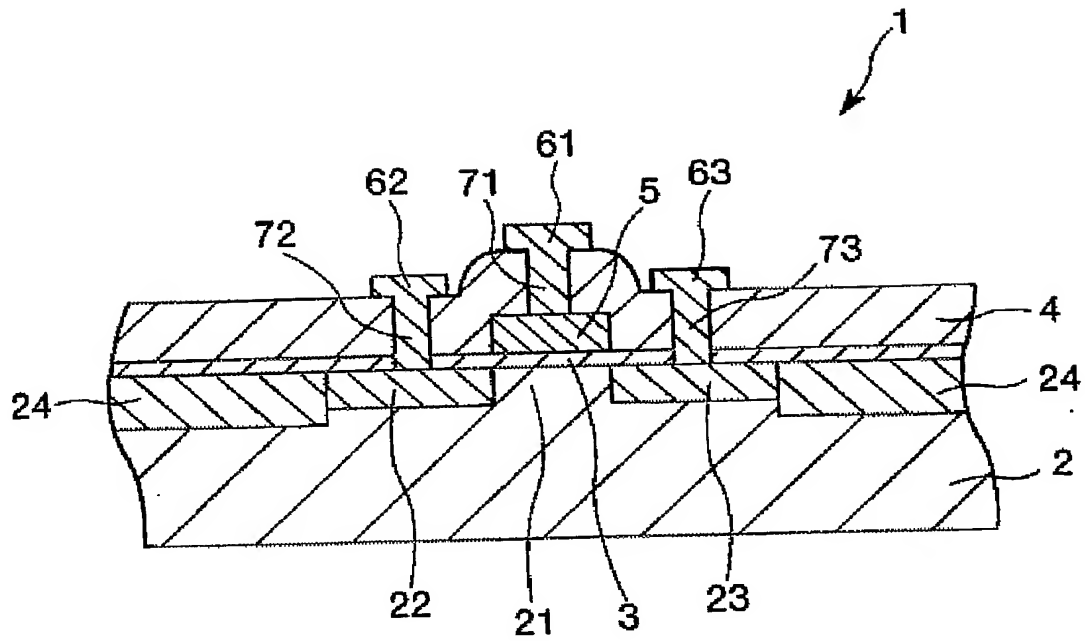
【符号の説明】

【0108】

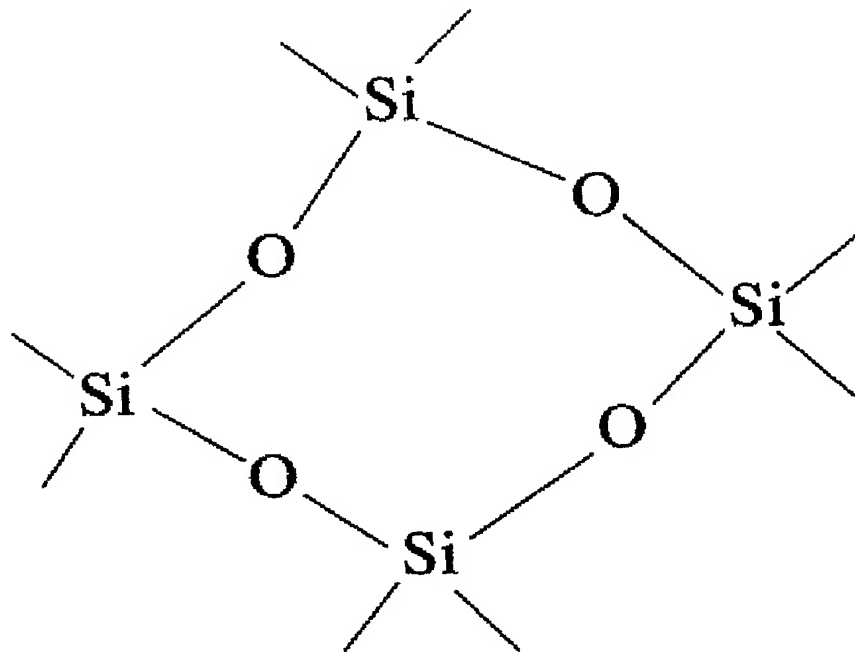
1・・・半導体素子 2・・・半導体基板 21・・・チャネル領域 22・・・ソース領域
23・・・ドレイン領域 24・・・素子分離構造 3・・・ゲート絶縁膜 31・・・ $Si-OH$ 構造 32・・・ $N-H$ 構造 33・・・ XH 分子 4・・・層間絶縁膜 5・・・ゲート電極
41、42、43・・・コンタクトホール 51・・・導電膜 61、62、63・・・導電部
71、72、73・・・コンタクトプラグ 10・・・液晶表示装置 20・・・液晶パネル
220・・・第 1 の基板 221・・・上面 223・・・画素電極 224・・・走査線
225・・・偏光板 228・・・信号線 230・・・第 2 の基板 231・・・下面 232
・・・対向電極 233・・・有色層 234・・・ブラックマトリックス 235・・・偏光板
240・・・液晶層 60・・・バックライト 1100・・・パーソナルコンピュータ 1
102・・・キーボード 1104・・・本体部 1106・・・表示ユニット 1200・・・
携帯電話機 1202・・・操作ボタン 1204・・・受話口 1206・・・送話口 13
00・・・デジタルスチルカメラ 1302・・・ケース (ボディ) 1304・・・受光

ユニット 1 3 0 6シャッターボタン 1 3 0 8回路基板 1 3 1 2ビデオ信号出力端子 1 3 1 4データ通信用の入出力端子 1 4 3 0テレビモニタ 1 4 4 0パーソナルコンピュータ

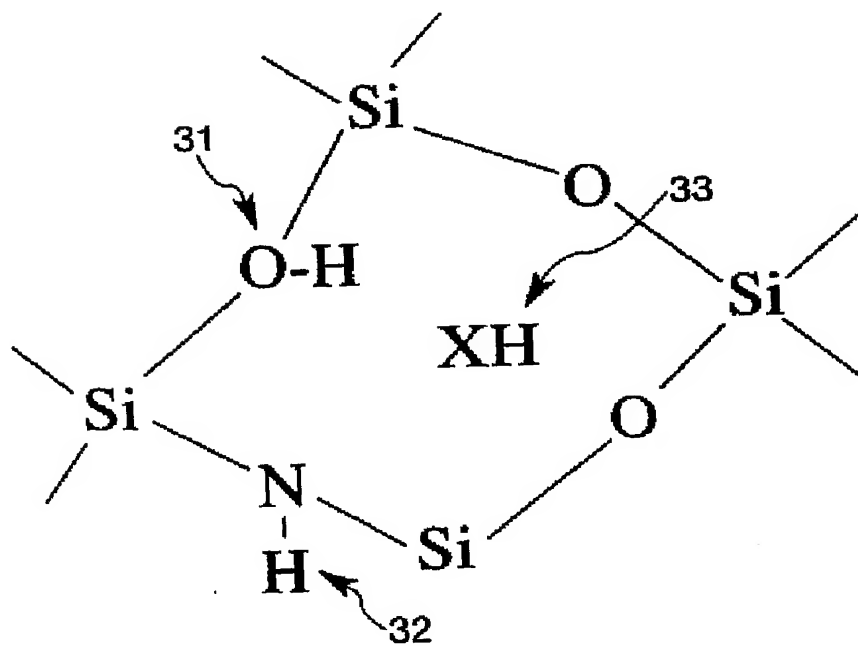
【書類名】 図面
【図 1】



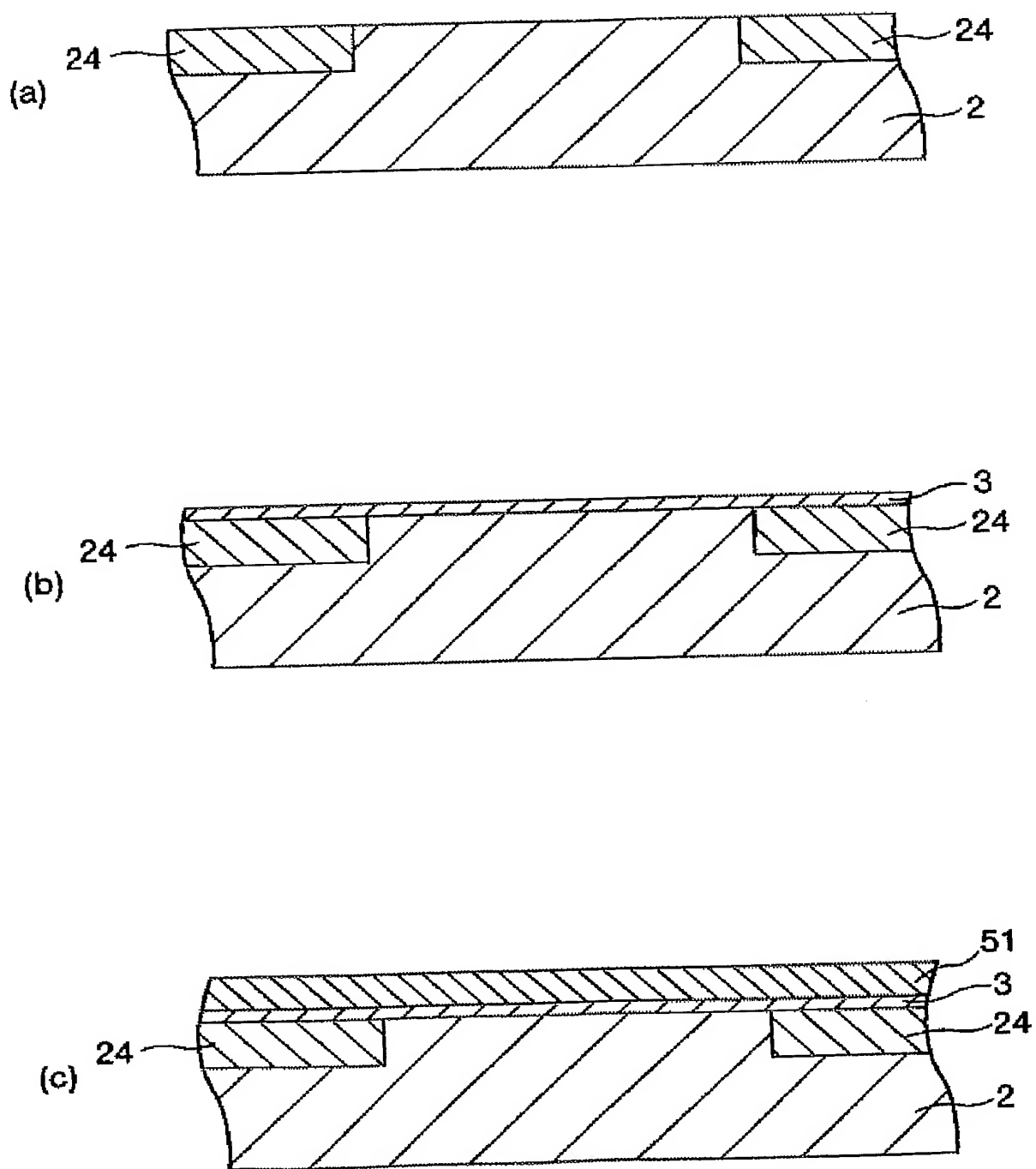
【図 2】



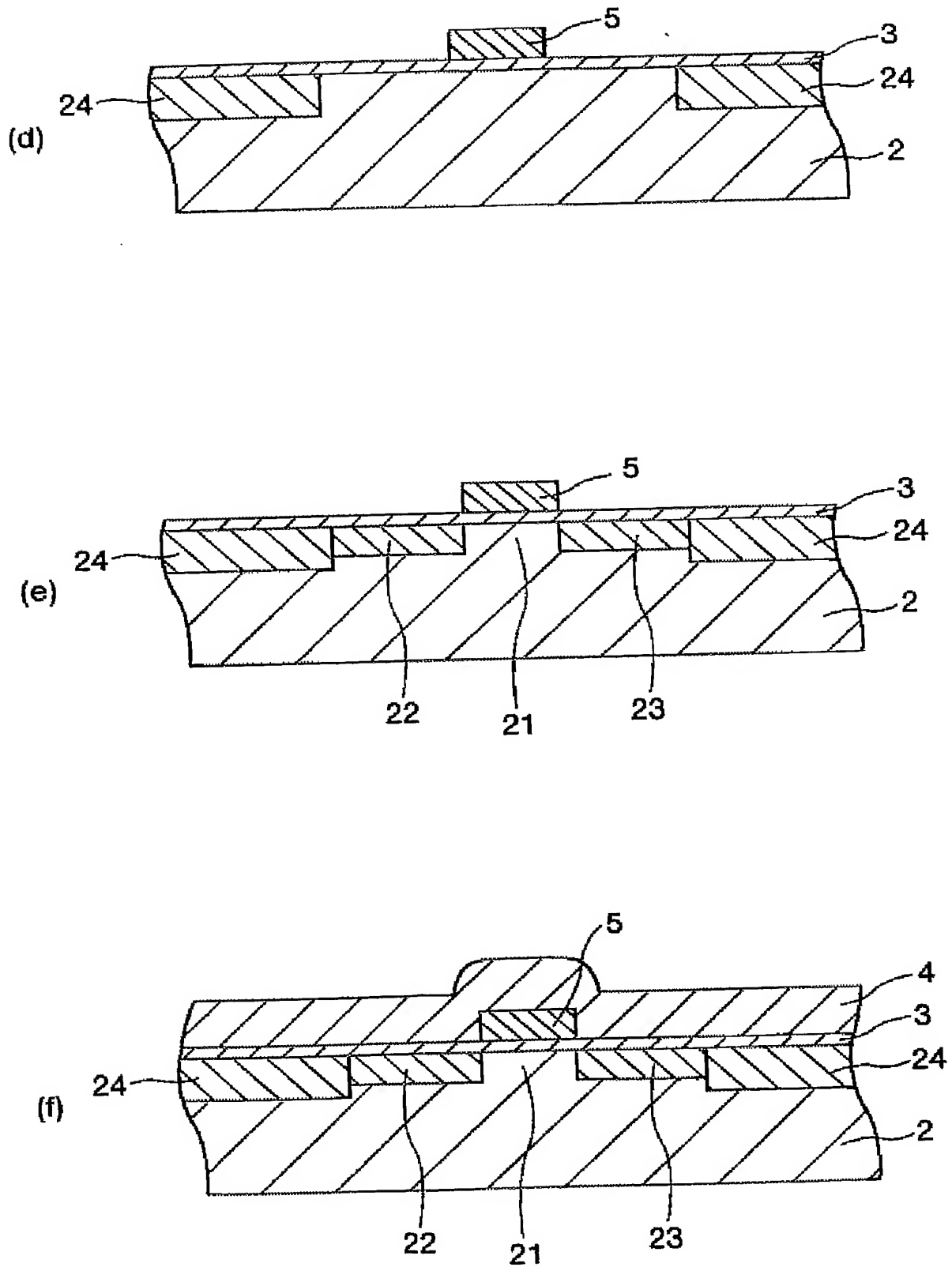
【図 3】



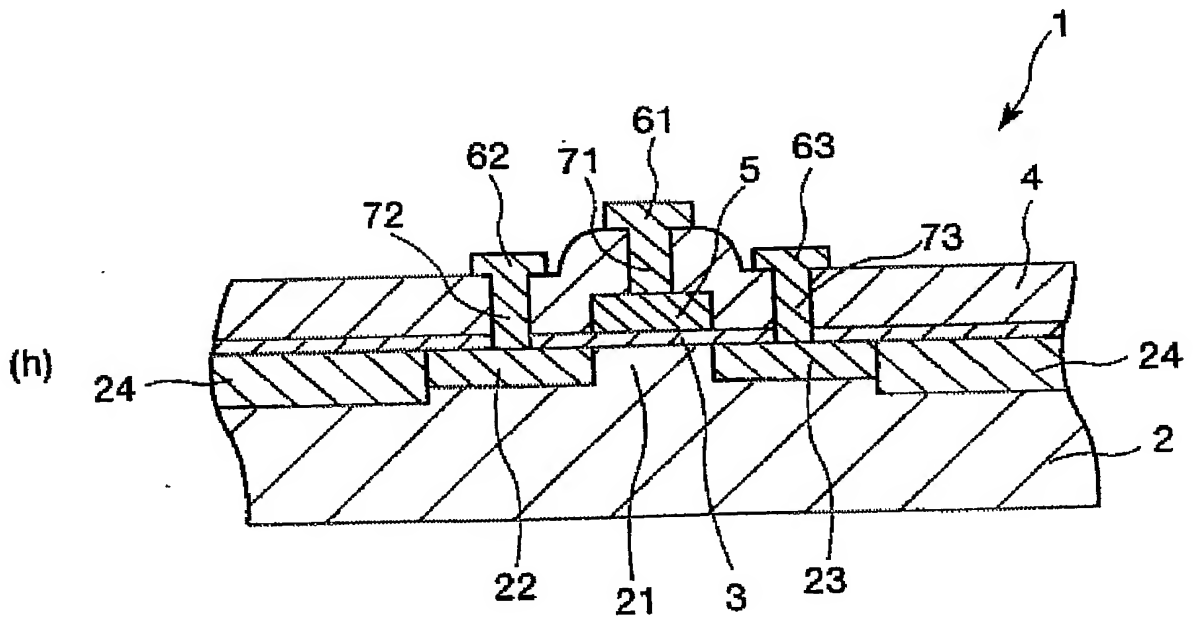
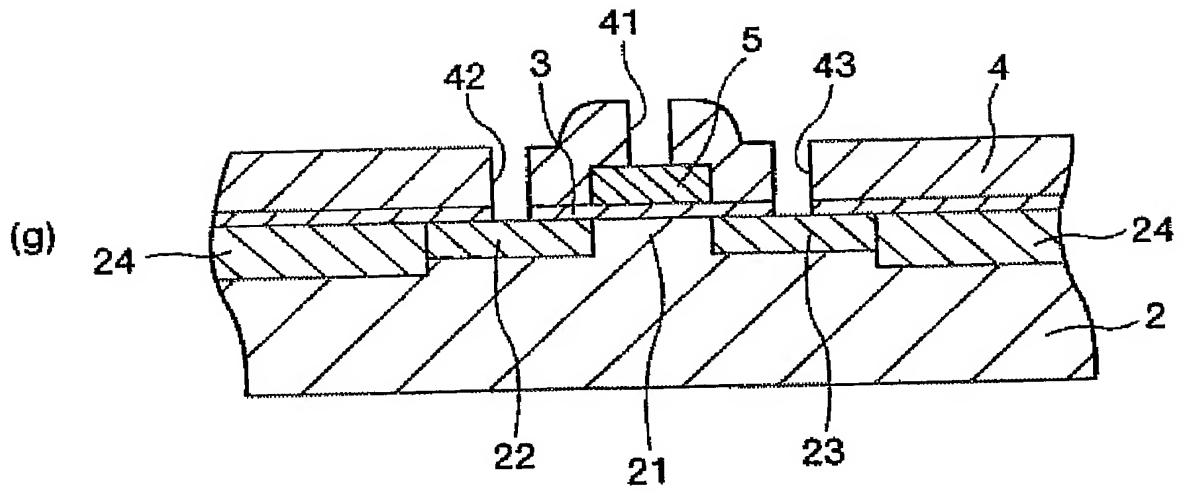
【図 4】



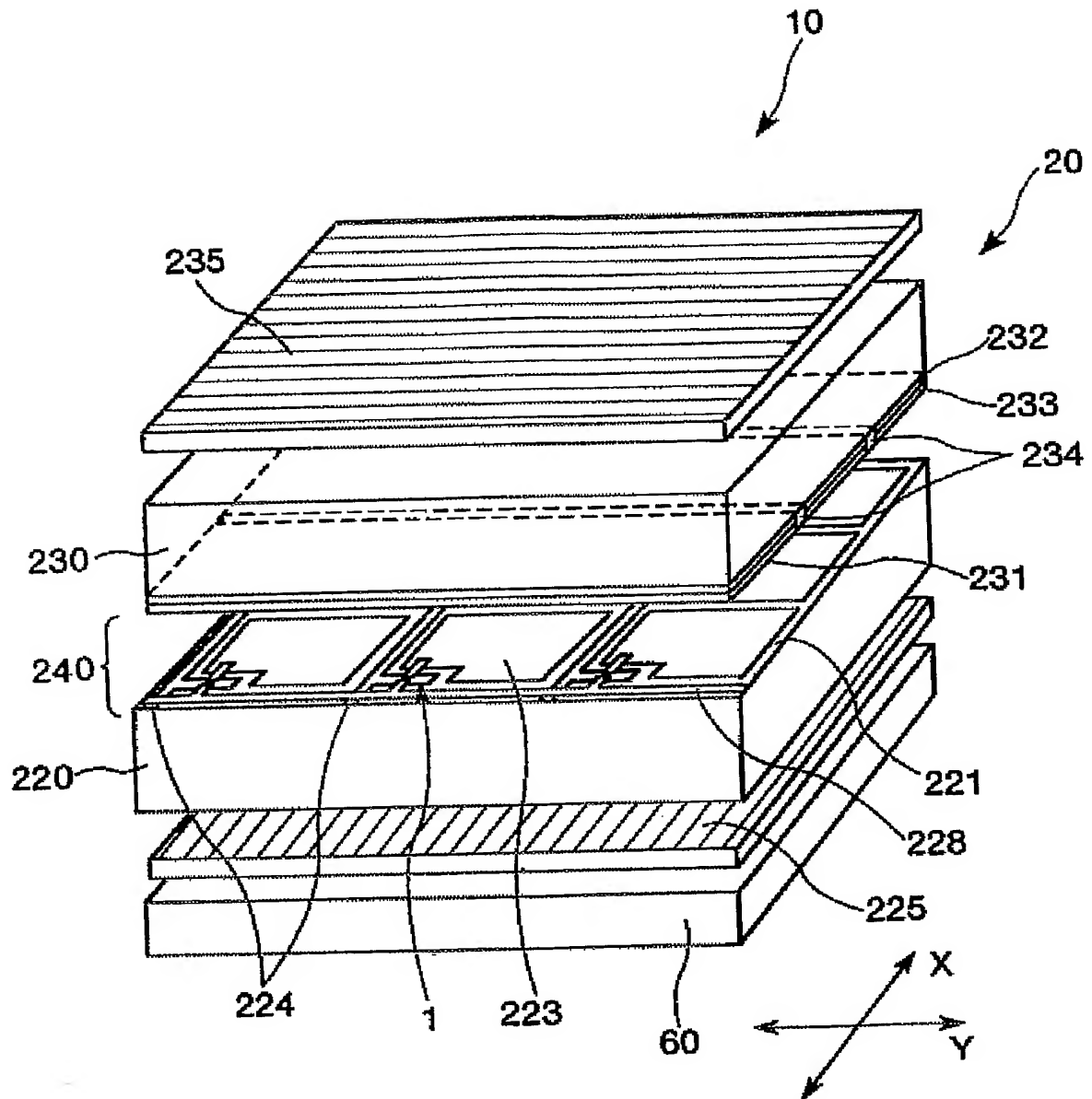
【図 5】



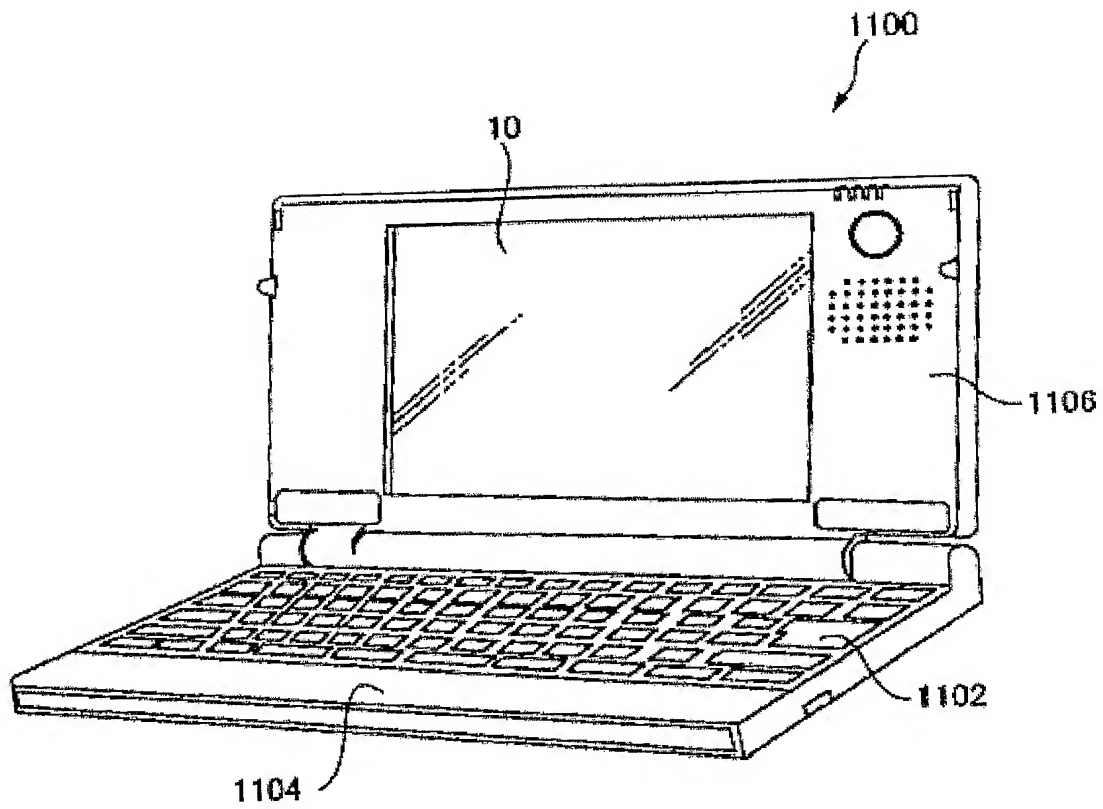
【図 6】



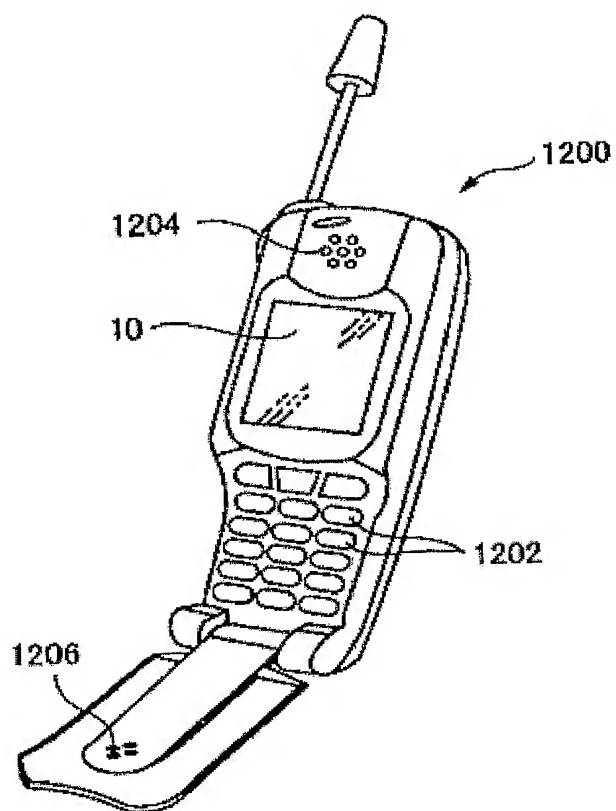
【図 7】



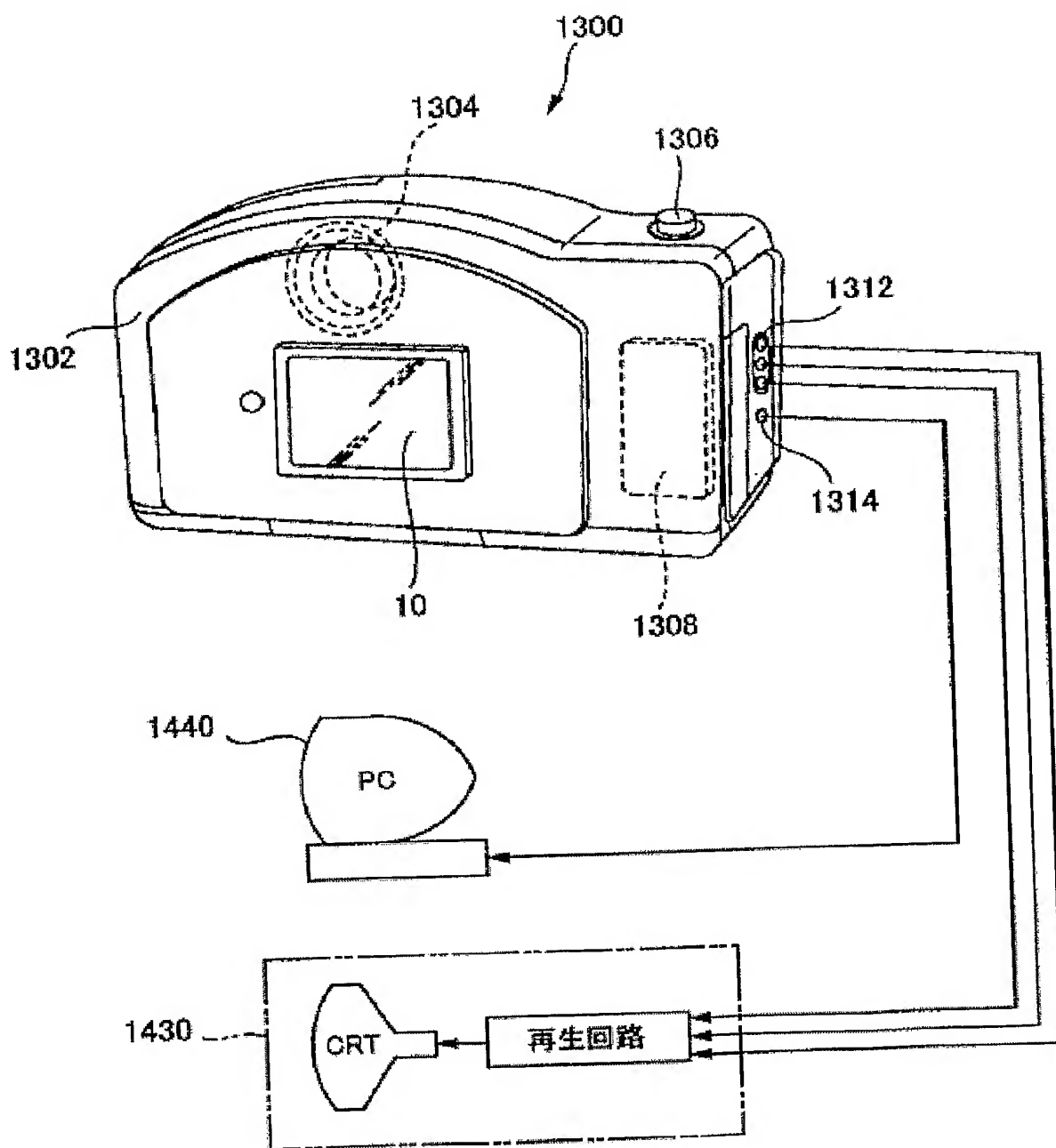
【図 8】



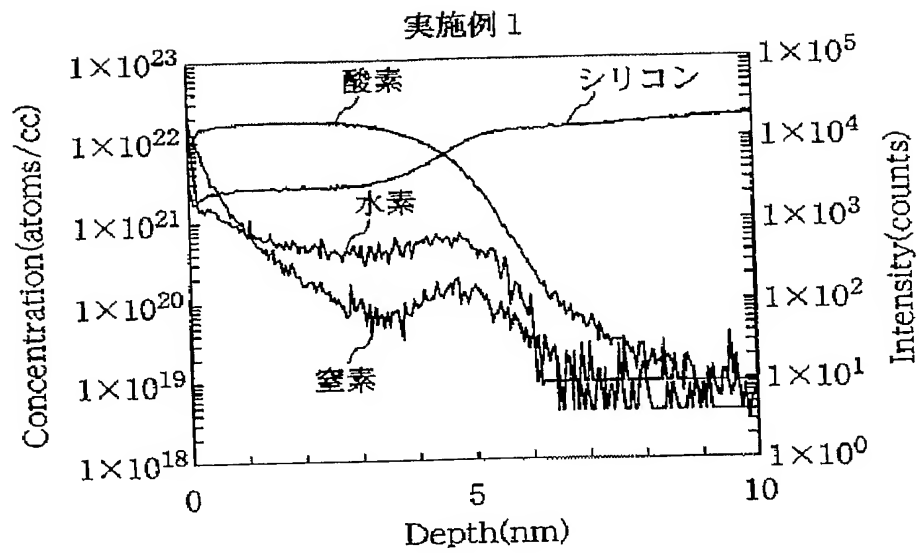
【図 9】



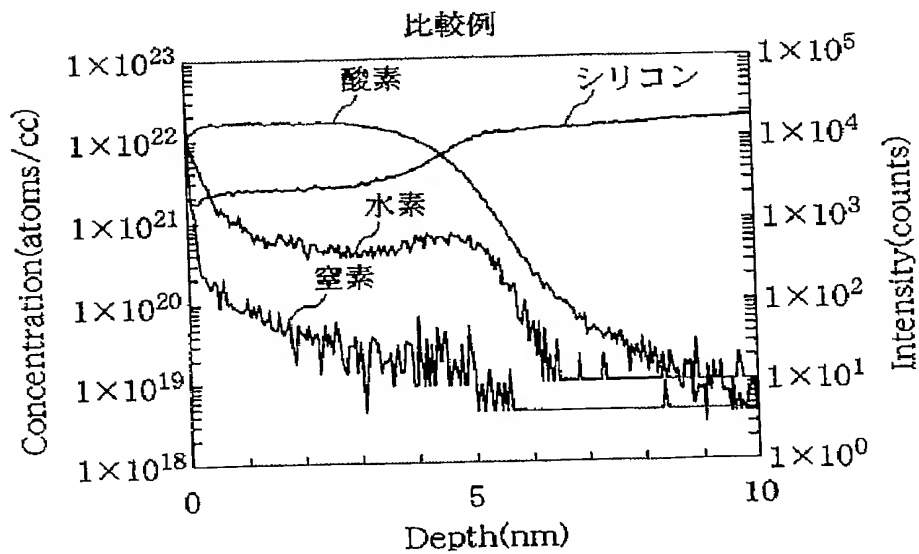
【図 10】



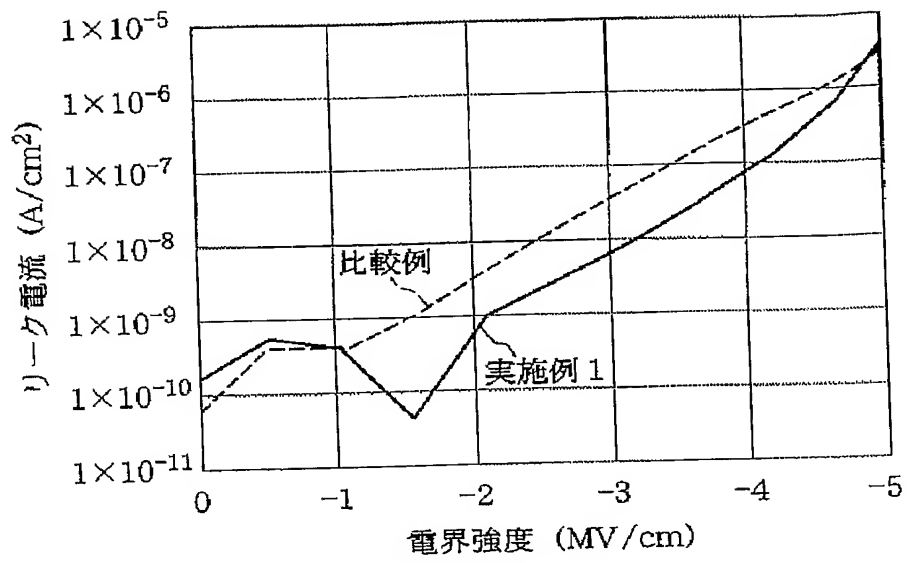
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 13】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 薄膜化した場合でも SBD や SILC が生じ難く、高い絶縁破壊耐性 (SILC、TZDB、TDDB の改善) が得られる絶縁膜、それを用いた半導体素子、信頼性の高い電子デバイスおよび電子機器を提供すること。

【解決手段】 主として半導体材料で構成された半導体基板 2 に接触して設けられ、シリコン、酸素原子、および、これらの原子以外の少なくとも 1 種の原子 X を含有する絶縁性無機材料を主材料として構成され、水素原子を含むゲート絶縁膜 3 であって、その厚さ方向の少なくとも一部において、前記原子 X の総濃度を A とし、前記水素原子の濃度を B としたとき、 B/A が 10 以下なる関係を満足する領域を有している。これにより、薄膜化した場合でも SBD や SILC が生じ難く、高い絶縁破壊耐性を得ることができる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 3 0 6 2 2 8
受付番号	5 0 4 0 1 7 9 2 7 9 2
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 1 0 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成16年10月20日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002369
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
【氏名又は名称】	セイコーエプソン株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100091292
【住所又は居所】	東京都港区西新橋 1 丁目 1 8 番 9 号 西新橋ノア ビル 4 階 朝比・増田特許事務所
【氏名又は名称】	増田 達哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100091627
【住所又は居所】	東京都港区西新橋 1 丁目 1 8 番 9 号 西新橋ノア ビル 4 階 朝比・増田特許事務所
【氏名又は名称】	朝比 一夫

特願 2 0 0 4 - 3 0 6 2 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

氏 名

セイコーエプソン株式会社